B 10

剛体円板系と剛体球系の相変化

戸　田　盛　和

外から圧力を加えた剛体球系の体積を広げると，運動の余地ができるために，球がじゆずつなぎに動く，ring 状の運動が生じるとする。ある体積までは，体積の増加につれて圧力は低下する（温度は一定としておく）が，ある体積に達するとring運動が急激に増えて，圧力一定のままで体積が増大する相変化が起こることを示すのがこのノートの目的である。

はじめ体系が完全な秩序（固相）の状態にあるとし，その中に球をつらねるringを考える近似をとる。s 個の球からなる ring が他の ring から独立にあるとする ringが少ない状態）と，可能な配置の数は剛体球系（３次元）の場合

$$R_s = N \frac{z^{s-1}}{s} \frac{\int_0^a e^{-r^2/sa^2} 4\pi r^2 dv}{\int_0^\infty e^{-r^2/sa^2} 4\pi r^2/dv} \tag{1}$$

で近似される。z は最近接格子点の数。z^{s-1} は s 個の球からなる糸状のものの 配置数（同じ点を２度通ることも許す）。その中ではじめの球から a（球の半径）のところへ戻るのは $\int_0^a \cdots / \int_0^\infty$ だけである（Brown 運動の理論）。ring の上のはじめの点はN個のどれにとってもよいからN を掛ける。またはじめの点を ring 上のどれをとっても同じ配置を得るから s で割る。こうして R_s が得られる（ringの扱いは Feynman: Phys. Rev. **90** (1953) 1116, **91** (1953) 1291 参照）。分子の積分は $4\pi a^3/3$ で近似できる。分母の積分は $4\pi\cdot(3/4)\sqrt{\pi}\, s^{3/2} a^3$ を与える。したがって，

$$R_s = \frac{4}{9\sqrt{\pi}} \frac{N z^{s-1}}{s^{5/2}} \tag{2}$$

ring 運動では ring 方向の運動の状態和は $\sqrt{2\pi mkT/h^2}\, e\delta$（e は communal な因子）であって，この流れ運動がないときは $\sqrt{2\pi mkT/h^2}\,\delta$（$\delta^3$ は自由体積）である。

これらの比は e である。したがって ring 運動による状態和は,

$$q_n = \sum_{\{n_s\}} \prod_s \frac{1}{n_s!} R_s^{n_s} e^{s n_s}$$

$$= \sum \prod \frac{1}{n_s!} \left(\frac{4N/z}{9\sqrt{\pi}\, s^{5/2}} \right)^{n_s} (ze)^{s n_s} \tag{3}$$

ring 運動に入っている球の数は全体で,

$$n = \sum_s s\, n_s \tag{4}$$

である。このための体積の増加を v = n $\varDelta$ とし, 圧力 p の状態和

$$Y(p) = \sum_n e^{-pn\varDelta/kT} q_n \tag{5}$$

を作る。形式的に $n=0$ から和をとると

$$Y(p) = \exp\left(\sum_s \frac{4}{9\sqrt{\pi}} \frac{N/z}{s^{5/2}} (ze\xi)^s \right) \tag{6}$$

ただし,

$$\xi = e^{-p\varDelta/kT} \tag{7}$$

を得る。n の期待値は

$$\bar{n} \equiv \xi \frac{d}{d\xi} \log Y = \frac{4}{9\sqrt{\pi}} \frac{N}{z} Z \frac{x^s}{s^{3/2}} \tag{8}$$

ただし,

$$x = ze\xi = e^{-\alpha} \tag{9}$$

あるいは,

$$\bar{n} = \frac{4}{9\sqrt{\pi}} \frac{N}{z} \int_0^\infty \frac{\sqrt{d}\,dt}{e^{\alpha+t}-1} \qquad (10)$$

$x \leq 1$ のときは $\bar{n}=$ 有限であるが，$x>1$ になると $\bar{n}=\infty$，したがって $x=1$ で相転移がおこる。このとき $z=12$ として $\bar{n}$ の値は

$$\bar{n}_* = \frac{4}{9\sqrt{\pi}} \frac{N}{z}\ 2.612 = 0.0546\,N \qquad (11)$$

である。ring 運動に入っていた数は総数の約 $1/18$ にすぎない。

完全秩序（ ring のない状態）における体積を自由体積近似（よくあてはまる）

$$P = NkT \frac{\partial}{\partial V} \log v_f$$

$$v_f = b\left\{\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} - \left(\frac{V_0}{N}\right)^{1/3}\right\}^3 \quad (b \sim 1\text{程度}) \qquad (12)$$

で求めると，自由体積近似の体積 V_1 として次式を得る。

$$\frac{PV_0}{NkT} = \frac{V_0}{V} \frac{(V_1/V_0)^{1/3}}{(V_1/V_0)^{1/3}-1} \cdot \text{（自由体積近似）} \qquad (13)$$

Alder 転移の起こるときは，$PV_0/NkT = 8.27$ である。これに対する自由体積近似の体積を $V_1 = V_*$ とすると (13) から

$$\frac{V_*}{V_0} = 1.331 \qquad (14)$$

となる。この転移点での固相の体積は計算機によれば，

$$\frac{V_s}{V_0} = 1.359 \qquad (15)$$

である。これらの差は ring の形成による膨脹 $\bar{n}_*\Delta$ であるとすると，

$$V_s = V_* + \bar{n}_* \varDelta = V_1 \left(1 + \frac{\bar{n}_1}{N} \frac{N\varDelta}{V_1}\right) \tag{16}$$

これから，

$$\frac{N\varDelta}{V_*} = 0.385 \tag{17}$$

を得る。この値はそう不合理なものではない。

Alder 転移で流動相の体積は，

$$\frac{V_f}{V_0} = 1.499 \tag{18}$$

である。流動相はいたるところ ring になっていると思われ上の理論は使えないが，球の間がすべて膨脹 $\varDelta$ を共有すると考えれば，

$$V_f = V_* + \frac{N\varDelta}{2} \tag{19}$$

これから (17) の値を用いて，

$$V_f / V_0 = 1.59 \tag{20}$$

を得る。これは実測値に比べて相当大きすぎるが，この近似が流動相では無理なことを考えると，それほど悪い結果ではない。

2次元の場合は ring が独立と考えると転移が起こらないことになる。しかし計算を示すと，この場合

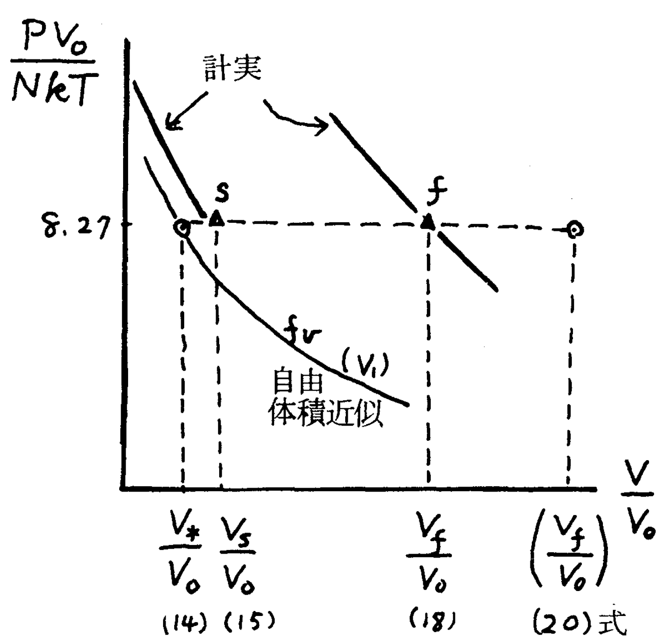

図 1

$$q_n = \Sigma \Pi \frac{1}{n_s!} \left(\frac{N/z}{s^2}\right)^{n_s} (ze)^{s n_s} \tag{21}$$

$$Y = \exp \sum_s \frac{N/z}{s^2} (ze\xi)^s \tag{22}$$

ただし，

$$\xi = e^{-p\Delta/kT} , \qquad x = ze\xi \ (= e^{-\alpha}) \tag{23}$$

$$\bar{n} = \frac{N}{z} \sum_s \frac{1}{s} x^s \tag{24}$$

$$= -\frac{N}{z} \log (1-x) \left(= \frac{N}{z} \int_0^{\infty} \frac{dt}{e^{\alpha+t}-1} \right) \tag{24$'$}$$

ringによる体積膨張は，

$$v = \bar{n} \Delta = -\frac{N\Delta}{2} \log (1 - ze \cdot e^{-p\Delta/kT}) \tag{25}$$

自由体積近似は圧力 P のときの体積 V_1 として，

$$\frac{PA_0}{NkT} = \frac{A_0}{A} \frac{(A_1/A_0)^{1/2}}{(A_1/A_0)^{1/2}-1} \tag{26}$$

を与える。よって，

$$\frac{A}{A_0} = \frac{A_1}{A_0} - \frac{N\Delta}{zA_0} \log \left(1 - ze \cdot e^{-\frac{N\Delta}{A_0}\frac{PA_0}{NkT}}\right) \tag{27}$$

が状態方程式であり，これはスムースな A～P 曲線で転移を与えない。図２で Ⓐ は仮りに $N\Delta/A_0 = 0.420$ とした曲線で，Ⓑ は $N\Delta/A_0 = 0.358$ を仮定した曲線である。

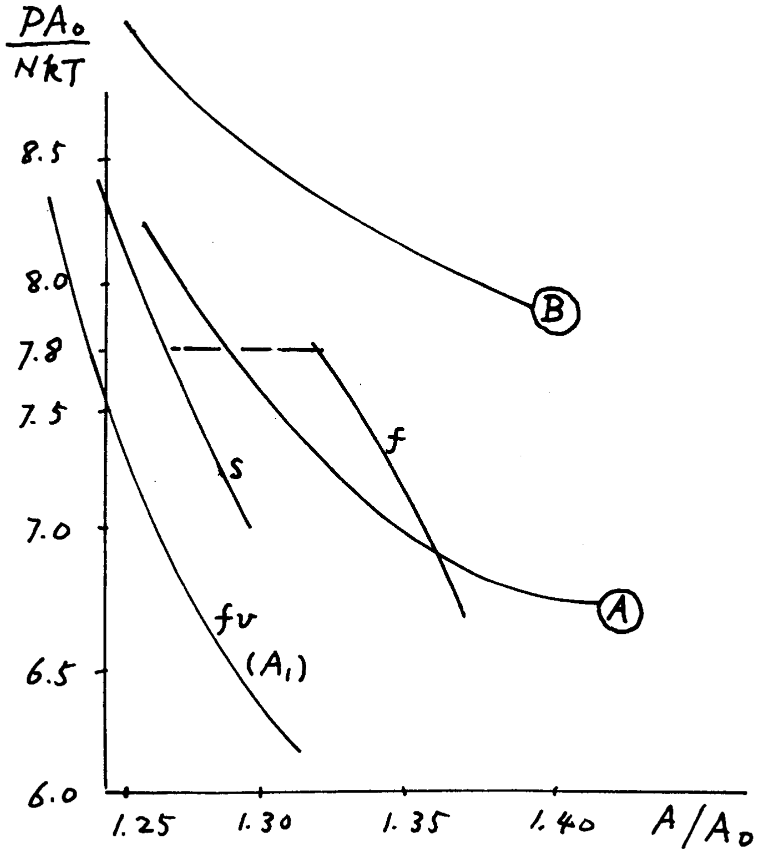

図　2

3次元のときこの理論が大体よい結果を与えるのに，2次元のときに相変化を与えないのは，2次元では ring がすぐに自身で交わってしまい，2個の ring と区別できなくなるので，上記の仮定がよくないためであろう。ringが自身で交わるときは，これを2個あるいはより沢山の ring と考えなければならない。これを考えるとBrown 運動はガウス的でなく $\langle t^2 \rangle = A\,n^{\beta}$ とすると，2次元で $\beta = 1.5$，3次元では $\beta = 1.2$ ぐらいになるといわれている。これを用いれば (24) は $\sum x^S / s^{1.5}$ になり，相変化が得られると思われる。この点はさらに計算を続行中である。この最後の点については斎藤信彦氏に教えていただいた。